

PAT-NO: JP409054440A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09054440 A

TITLE: FORMING METHOD OF RESIST PATTERN AND  
PRODUCTION OF  
PHOTOMASK

PUBN-DATE: February 25, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KURIHARA, MASAOKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON PRINTING CO LTD

N/A

APPL-NO: JP07226973

APPL-DATE: August 14, 1995

INT-CL (IPC): G03F007/38, G03F001/08 , G03F007/004 , H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion property between a base substrate and a resist material when a resist pattern is formed for a photomask and the like.

SOLUTION: A thin film layer 3 of org. molecules is formed by chemical modification method on the interface between a resist material and a base substrate 1 such as a silicon wafer and a photomask to improve the adhesion strength of the resist with the substrate 1. The thin film layer 3 of org.

molecules can be formed by silane coupling treatment and LB method is effective as a coating method. As for the resist, a chemically amplifying resist can be used. By forming the thin film layer 3 of org. molecules, the adhesion strength between the resist material and the base substrate can be increased, which improves the cross section of the resist pattern, prevents dropping of the resist pattern having  $\leq 2\mu\text{m}$  line width and decreases the shift amt. in the etching dimension.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-54440

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/38	5 1 2		G 0 3 F 7/38	5 1 2
	1/08			A
	7/004	5 0 3		5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
				5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-226973

(22)出願日 平成7年(1995)8月14日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 栗原 正彰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

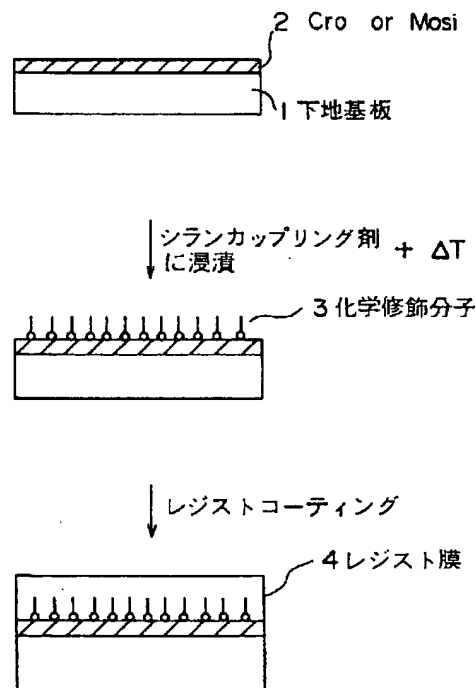
(74)代理人 弁理士 小西 淳美

(54)【発明の名称】 レジストパターン形成方法およびフォトマスクの製造方法

(57)【要約】

【課題】 フォトマスク等のレジストパターン形成の場合には、下地基板とレジスト材料との密着性が悪く、種々の問題を生じる。本発明は、これらの問題を解決することを目的とする。

【解決手段】 シリコンウェハー、フォトマスク等の下地基板とレジスト材料界面に、化学修飾法による有機分子の薄膜層を設け、基板との密着強度を増加させる。有機分子の薄膜層は、シランカップリング処理により施すことができ、塗布方法としては、LB法が有効であり、レジストとしては化学増幅レジストが採用できる。かかる有機分子の薄膜層により、レジスト材料等と下地基板間の密着強度が増加し、レジストパターン断面形状の改良、線幅2 $\mu$ m以下のレジストパターンの脱落防止、エッチング寸法シフト量の減少を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下地基板とレジスト材料界面に化学修飾法による有機分子膜層を形成させることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】化学修飾法による有機分子膜層が、シランカップリング処理により形成された有機分子膜層であることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項3】化学修飾法による有機分子膜層が、LB法により形成された有機分子膜層であることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項4】レジスト材料が、化学増幅レジストであることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項5】下地基板が、シリコンウェハーであることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項6】下地基板とレジスト材料界面に化学修飾法による有機分子膜層を形成させることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項7】化学修飾法による有機分子膜層が、シランカップリング処理により形成された有機分子膜層であることを特徴とする請求項6記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項8】化学修飾法による有機分子膜層が、LB法により形成された有機分子膜層であることを特徴とする請求項6記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項9】レジスト材料が、化学増幅レジストであることを特徴とする請求項6記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項10】フォトマスクの遮光層のレジスト塗布性を向上させるために、塗布工程前に遮光層表面に有機分子膜層を化学修飾させることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項11】有機分子膜層が、シランカップリング処理により形成された有機分子膜層であることを特徴とする請求項10記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項12】石英基板表面へのレジストの塗布性を向上させるために、塗布工程前に石英基板表面に有機分子膜層を化学修飾させることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項13】有機分子膜層が、シランカップリング処理により形成された有機分子膜層であることを特徴とする請求項12記載のフォトマスクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトマスクやLSI、超LSI等の半導体集積回路の製造に用いられるレジストパターンを形成する方法に係り、特に高精度なレジストパターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フォトマスクやLSI、超LSI等の半導体集積回路は、ガラスやクロムあるいはシリコンウェハー等の被加工下地基板上にレジストを塗布し、ステッパー等により所望のパターンを露光した後、現像、エッチング等のリソグラフィ工程を繰り返すことにより製造されている。このようなリソグラフィ工程に使用されるレジストは、半導体集積回路の高性能化、高集積化に伴ってますます高精度化が要求される傾向にある。

【0003】例えば、LSIであるDRAMを例にとると4MビットDRAMで $0.8\mu\text{m}$ 、16MビットDRAMで $0.6\mu\text{m}$ 、64MビットDRAMで $0.35\mu\text{m}$ 、256MビットDRAMで $0.25\mu\text{m}$ とますます微細化が要求され、この要求に応えられる様々なレジストが活発に研究されている。

【0004】このような高精度化に対応したレジストの研究がされる一方、レジストパターン形成技術においても改善が求められている。例えば、レジストと下地基板との密着性の向上が必要不可欠な問題となってきた。一般にシリコンウェハー等では、レジストとの密着性をあげるために、HMDS〔ヘキサメチルジシラゼン： $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 〕による基板表面のメチル化ないしは疎水化処理が用いられている。しかし、このHMDS処理は、シリコン基板以外の種々の材質の下地基板に対しては、必ずしも十分な結果が得られていない。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

〔レジストの密着性の問題〕高精度のフォトマスクや高集積化したLSI等の製造の際に必要なとされる微細なパターンを形成させるためには、垂直に切り立ったレジストパターンを形成することが必要不可欠である。また、そのレジストパターンを用いてエッチング工程により被加工下地基板を加工するには、レジストと下地基板との密着性が、特に重要である。

【0006】しかしながら、現状のレジストでは、フォトマスクやLSIに用いられる全ての材質の基板面に対して垂直な断面形状を有するパターンを形成し、かつ密着性を良好にすることは、なかなか難しく、基板とレジストの間に欠損部があるいわゆるアンダーカットを生じるのが、通常のことである。このアンダーカットに起因して、ウエットエッチングの際には、寸法シフト量〔＝（レジスト寸法－クロム寸法）〕が大きくなってしまいう問題があった。これは、解像力の低下や線幅リニアリティーの劣化に直接影響するものである。

【0007】特に、最近のフォトマスク製造においては、位相シフトマスクの開発等に見られる如く、新しい種々の材料が必要とされ、それに使用するレジストは、いずれの下地材料に対しても密着性や塗布性が良好であること、また、エッチング後のレジスト断面形状が垂直

である等の条件が要求されている。

【0008】以下に、特に最近のフォトマスク作製に於ける主な問題点を列記する。

(1) クロム基板上にHMD S処理を施しただけでは、効果が低く、レジストの密着性、塗布性が十分に改善されない。

(2) 種々のフォトマスク材料、例えば、石英基板、クロム、MoSi等の遮光層、SOG〔スピンオンガラス、塗布型シリコン酸化膜のこと〕上でのレジストの密着性、塗布性が良好ではない。

【0009】(3) 最近、酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の三成分からなる化学増幅型のネガ型レジストが開発されているが、このレジストは電離放射線の照射により酸発生剤から例えばハロゲン酸のような酸が発生し、それが架橋反応の酸触媒として作用するため、高感度、高解像度が得られる特徴がある。これらの化学増幅レジストを用いた場合には、フォトマスク基板上での断面形状が不良となる。例えば、ネガレジストではアンダーカットが生じ、ポジレジストでは裾をひきやすい。これは界面での酸の消失が考えられている。

【0010】(4) その結果、ウェットエッチング時の寸法シフト量が大きくなる。

(5) あるいはクロム基板上に形成した低反射層の溶解速度が速く、細かいパターンでは低反射層が消失してしまう欠陥が発生する。これも、クロム基板と低反射層の密着の問題に起因する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は異なる材料界面において、化学修飾法により極薄の有機分子膜を形成させ、レジスト材料と下地基板との密着性および塗布性を向上させるパターン形成方法である。密着性は異なる材料界面間にはたらく共有結合や、水素結合のような相互作用の影響が大きく、塗布性は、界面における濡れ性(表面エネルギー)の問題が大きく影響する。

【0012】すなわち本発明は、まずはじめに下地基板と、結合力の大きい有機分子を化学修飾させ、あらかじめ、その分子の表面上層材料と結合力の強い官能基を並べることにより、密着力を向上させる方法である。

【0013】本発明の要旨は、第1に、下地基板とレジスト材料界面に化学修飾法による有機分子膜層を形成させることを特徴とするレジストパターン形成方法であり、第2に、下地基板とレジスト材料界面に化学修飾法による有機分子膜層を形成させることを特徴とするフォトマスクの製造方法であり、第3に、フォトマスクの遮光層のレジスト塗布性を向上させるために、塗布工程前

に遮光層表面に有機分子膜層を化学修飾させることを特徴とするフォトマスクの製造方法であり、第4に、石英基板表面へのレジストの塗布性を向上させるために、塗布工程前に石英基板表面に有機分子膜層を化学修飾させることを特徴とするフォトマスクの製造方法である。

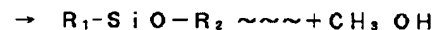
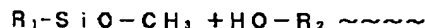
【0014】以下、本発明を図を参照して説明する。図1は、本発明による化学修飾の状況を模式的に示した図である。まず、モリブデンシリサイドである被加工下地基板(1)をシランカップリング剤溶液中に浸漬し、温度40ないし100℃で加熱乾燥する。ついで溶剤で余分なシランカップリング剤を洗い流し、再度乾燥させる。これにより、基板上層に化学修飾法による有機単分子膜(3)を形成させる。つぎにレジスト膜(4)あるいは位相シフター層をスピコート法により形成させ、通常リソグラフィ工程を経てパターン形成させる。この際の基板とレジスト膜あるいは位相シフター層との界面では、その拡大図である、図2に示されるようにシランカップリング剤がモリブデンシリサイド基板に化学共有結合していることが考えられる。

20 【0015】上述した化学修飾剤は、シランカップリング剤に限定されず、表面に化学修飾部位を有する基板上に、化学修飾部位と反応して結合を生じさせ得る化学修飾分子を結合させることによって、もとの表面エネルギーと異なる表面を形成できるものであれば構わない。

【0016】本発明で用いられるシランカップリング剤は、分子中の基板側と結合する部分に、R-Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Si-OH, Si-OEt, Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等の官能基を有するものが好ましい。これらの官能基は、下式(化1)に示されるように、基板側の官能基と脱アルコール反応を起こすものと考えられる。

【0017】

【化1】



【0018】シランカップリング剤としては、R<sub>1</sub>-SiO-CH<sub>3</sub>を有するものとしては、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等がある。また、Si-OH, Si-OEt, Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>の官能基を有するものとしては、表1に示す化学構造のもの存在する。

【0019】

【表1】

官能基の種類	化学構造式
$R-Si-OCH_3$ を有するもの	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン
	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$ $CH_3$ $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン
$Si-OH$ を有するもの	$NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OH)(OCH_3)_2$
$Si-OEt$ を有するもの	$NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$
$Si-OCl$ を有するもの	$NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCl)_3$

【0020】このシランカップリング剤は、図3に示されるように基板表面に化学修飾されるが、シランカップリング剤に高分子を用いればさらに基板との結合は強固なものとなる。

【0021】シランカップリング剤の中から適切なカップリング剤を選択する際には、レジスト材料が持つ官能基と結合する官能基も考慮しなければならない。例えば、レジスト材料がポリビニルフェノールからなる場合には、樹脂中の水酸基と相互作用の大きい水酸基、アミノ基、カルボン酸、スルホン酸基等がレジスト側になるような官能基をもつシランカップリング剤が望ましいことになる。即ち、レジスト材料と共有結合、イオン結合、水素結合、疎水-疎水相互作用等により結合できるような官能基を持つカップリング剤でなければならない。

【0022】シランカップリング層の形成方法は、浸漬法、雰囲気中にさらす方法、スピコート法、LB（ラングミュアブロッジェット）法等がある。浸漬法は、シランカップリング剤の希釈溶液中に基板を浸漬して引き上げる方法であって、LB法のように分子の配向や分子レベルの膜を形成することは考慮していない方法である。スピコート法の場合は、シランカップリング剤の希釈溶液を基板の中央部に滴下し、所定の回転速度でウェハを回転することにより基板上に薄膜を形成する方法であり、常用される手法である。この場合も、分子の配向や分子レベルの膜形成は意図されない。

【0023】また、LB法は、①分子オーダーの有機薄膜が得られること、②分子配向及び分子配列の制御が可能であること、③容易に異なる分子を交互に並べたヘテロ膜の形成が可能であること、④常温、常圧で成膜でき\*

ること、などの特徴を有し、近年注目を集めている技術である。

【0024】LB法による場合は、垂直浸漬法と水平付着法が採用される。垂直浸漬法の場合は、図4(a)ないし(c)に示すように、有機分子の疎水基11と親水基12からなる単分子膜を形成した下層水14の表面にピストン圧15を付加した状態で、例えば、ステアリン酸鉄等で疎水処理を施した基板16を液面に垂直に浸漬すると、疎水基11面を基板16側に向けて有機単分子膜が、疎水基の面を基板に向けて移し取られる。また、引き上げる時には膜は移し取られない。このような膜をX膜という。図4(d)ないし(f)は、浸漬時、引き上げ時のどちらにおいても膜が移し取られる場合で、このような膜をY膜という。また、図4(g)ないし(i)に示すように、浸漬時には膜が付かず、引き上げる時のみ膜が移し取られた膜をZ膜という。

【0025】水平付着法の場合は、図5(a)ないし(d)に示すように、第1隔壁18によって区画した水面上に形成した有機分子の単分子膜にピストン圧15を加えて、単分子膜に基板17を水平に接触させて、疎水基11を基板17面に付着させた(a)後に、基板17の第1隔壁18に接触する部分とは反対の部分に第2隔壁19を移動して基板17を引き上げる(b, c)。次いで、(a)ないし(c)の操作を繰り返して所定の膜厚の累積膜を形成する。この場合はX膜のみが形成される。

【0026】下地基板としては、Si、Cr、C、Sn、Mo、Hfあるいはそれらの酸化物からなるものである。特にフォトマスクや位相シフトフォトマスクにおいては、酸化クロム、モリブデンシリサイド、石英、酸

化錫、酸化ハフニウム、ITO、SOG等の各種の基板が用いられる。

【0027】本発明は上述のような方法をとることにより、基板とレジスト等の材料界面において、極めて薄い有機分子膜を形成させ、レジストあるいはシフター層の密着性と塗布性を向上させることができる。密着性の向上は、フォトリソマスク製造で問題となる洗浄耐性を高めることにも効果するものである。以下に、本発明の実施例を記載する。

【0028】

### 【实施例】

### 实施例 1

フォトマスク基板のクロム薄膜上に、シランカップリング剤アミノシラン化合物（東レシリコン株式会社製商品番：SH6026）を溶媒IPAで希釈した、5重量%濃度のものをスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度70℃で15分間加熱乾燥した。次にノボラック/DNQ（ジアゾナフトキノン）系レジストを厚さ500nmに塗布した。このレジストに電子線を照射し、アルカリ現像液で現像したレジストパターンを形成した。次にウェットエッチャントでエッチングし、クロムパターンを作製した。このときの寸法シフト量は、0.1μmであった。

【0029】比較例1

実施例 1 と同条件で、但し、シランカップリング剤の塗布を行わない場合を比較例として実施した。この場合の寸法シフト量は、 $0.3\mu\text{m}$ であった。

### 【0030】实施例2

フォトマスク基板にシランカップリング剤カルボニルシラン化合物をIPAで希釈した、5重量%濃度のものをスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度70℃で15分間加熱乾燥した。次に化学増幅型のネガ型レジストSAL601を厚さ500nmに塗布した。このレジストに電子線を照射し、90℃、5minのPEB（ポストエクスポージャーベーク）工程を経てアルカリ現像液で現像し、レジストパターンを形成した。現像後のレジストパターン断面は、下地基板に対して垂直なレジストパターンが形成されていた。

【0031】比較例2

実施例3と同様にして、但しシランカップリング剤塗布をしないで行った比較例では、線幅 $2\mu\text{m}$ のレジストパターンに対して、約 $0.2\mu\text{m}$ のアンダーカットが生じた。

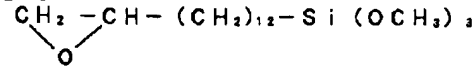
### 【0032】实施例3

フォトマスク基板上にシランカップリング剤メトキシシラン化合物（下式化2）をクロロホルムに溶解し、 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  / l の溶液を得た。これを水面上に展開し、LB法により、表面圧  $40 \text{ mN/m}$  で単分子膜を、フォトマスク基板上に形成した。加熱乾燥をホットプレート上にて、 $80^\circ\text{C}$ 、5分間行った。次に化学増幅ネガ型レジス

トSAL601を厚さ500nm塗布した。このレジストに電子線を照射し、90℃、5minのPEB工程を経てアルカリ現像液で現像し、レジストパターンを形成した。現像後のレジストパターン断面は、下地基板に対して垂直なレジストパターンが形成していた。

【0033】

【化2】



10

【0034】比較例3

実施例3と同様にして、但し、LB法によるシランカップリング剤塗布をしないで、直接化学増幅型ネガ型レジストを塗布した比較例では、線幅 $2\mu\text{m}$ のレジストパターンに対して、約 $0.2\mu\text{m}$ のアンダーカットが生じた。

【0035】

【発明の効果】上記、実施例に見られるように、本発明によれば、フォトマスク基板等の種々の材質の基板上に下地基板とレジスト材料又は他の材料とのそれぞれに対して作用する官能基を有するシランカップリング剤の極薄の有機分子膜を化学修飾法により形成することができ、その結果、レジストパターンの欠陥を防止し、レジスト形成後のエッチングにおいて寸法シフト量を極めて微量にすることができ、あるいはレジストパターンのアンダーカットを防止する等の顕著な効果が得られるものである。さらには、また、上記のように処理することでレジストの塗布性を向上することができ、欠陥のないレジスト膜を形成することを可能とするものである。かかる技術を応用することにより、従来にました高精度、高品質のフォトマスクを製造でき、また、高精度、高品質のLSI、超LSI等の製造を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明による化学修飾の状況を模式的に示した図。

【図2】 図2は、基板とレジストとの間においてシランカップリング剤がモリブデンシリサイド基板に作用する状況を示す図である。

【図3】 図3は、シランカップリング剤が基板表面に修飾される状態を示す図である。

【図4】 図4はLB（ラングミュアー・プロジェクト）法の垂直浸漬法の状況を示す図である。

【図5】 図5はLB法の水平付着法の状況を示す図である。

【符号の説明】

- 1 下地基板
- 2 下地基板上に形成された薄膜 (CrO, MoSi 等)

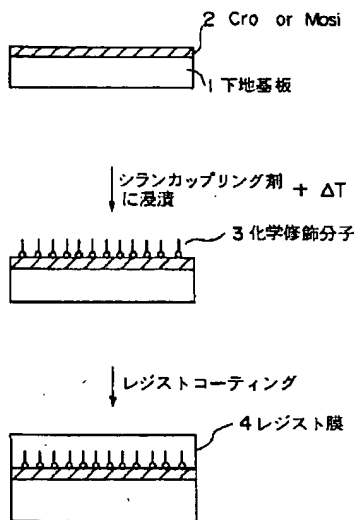
### 3 化学修飾分子

#### 4 レジスト膜

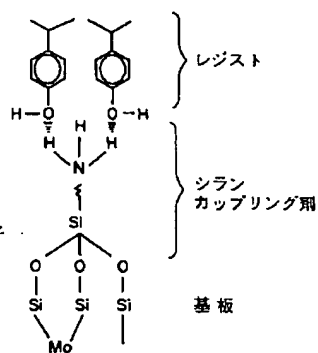
- 11 有機分子の疎水基  
12 有機分子の親水基  
14 下層水  
15 ピストン圧

- 16 基板  
17 基板  
18 第1隔壁  
19 第2隔壁

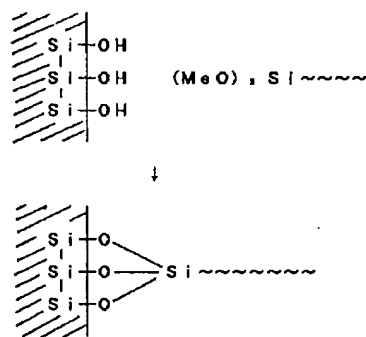
【図1】



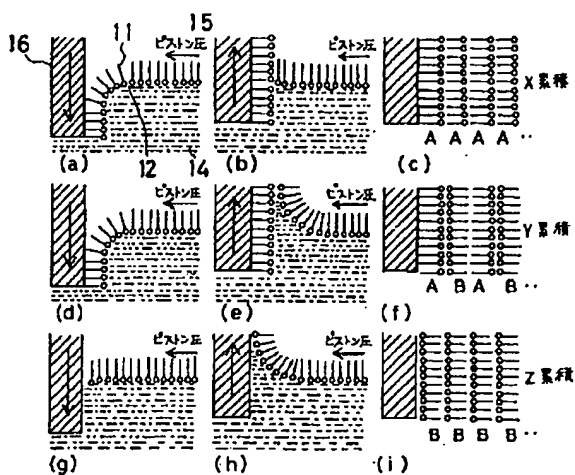
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

